

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

— № 367151 —

KLASSE 21b GRUPPE 14

(R 49693 VIII/21b³)

Dr. Ladislaus von Rhorer in Budapest.

Bei hohen Temperaturen wirkendes Brennstoffelement.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 3. März 1920 ab.

Es wurde mehrfach versucht, die Energie der Kohle zur unmittelbaren Erzeugung von elektrischem Strom nutzbar zu machen. Wegen der bekannten Trägheit der Kohle blieben Versuche mit den verschiedensten Katalysatoren erfolglos, so daß man die Verwendung höherer Temperaturen in Betracht zog. Aus einem Versuche von Bequerel (1855) ist bekannt geworden, daß von einem Kohlenstab, wenn derselbe in einem Platintiegel in geschmolzenes K_2CO_3 getaucht wird, durch den Verbindungsdraht (positiver) Strom nach dem Tiegel fließt. Auf dieser Grundlage waren zahlreiche Forscher tätig, und es wurde aus verschiedenen Mitteilungen bekannt, daß Kohle in geschmolzenen Elektrolyten als positive (dem Zn ähnliche) Elektrode wirkt, sowie daß die passiven Fe-, Cu-, Ni- wie auch Pt-, Ag-, Au-, Cu-Elektroden (in geschmolzenem $NaOH$) alle dasselbe, dem Sauerstoff der Luft entsprechende Potential zeigen, also als Luftelektroden verwendet werden können.

Die Ergebnisse dieser und anderweitiger Versuche kamen jedoch, sei es, daß geschmolzene Alkalihydroxyde (Jaques) oder Alkalikarbonate (Haber und Bechterew) als Elektrolyte verwendet wurden, zu keiner Bedeutung, denn die elektromotorische Kraft der Elemente erreichte auch bei hoher Temperatur bloß 0,3 Volt, und die bei einzelnen Versuchen erreichten höheren Werte sind gar bald herabgesunken. Nur Bauer und Ehrenberg (Z. f. El. Chem. 18, 1002, 1912) erhielten dauernd die theoretische Spannung von ungefähr 1 Volt mittels ge-

schmolzener Ag-Elektrode und darein geleiteten O-Stromes. Praktisch kann die Verwendung von geschmolzenem Silber nicht in Betracht kommen und ist nach meinen Versuchen auch nicht erforderlich, weil auch die einfachsten, mit Eisen- oder Kupferoxyd belegten Elektroden zum Ziele und bei entsprechender Wahl des Elektrolyts sogar zu einem weit besseren Ergebnis führen.

Meine Versuche ergaben, daß ein auch praktisch in Betracht kommendes Ergebnis in erster Linie von der Beschaffenheit des Elektrolyts abhängig ist. Auf Grund meiner diesfälligen Versuche ist für den Elektrolyt erforderlich, daß

1. er den Strom gut leitet; die festen Oxyde (CaO , MgO , Al_2O_3 usw.) sind daher nicht geeignet, teils wegen ihrer geringen spezifischen Leitfähigkeit, teils weil sie mit den Elektroden schlechte Kontakte geben;

2. er mit den Elektroden unmittelbar nicht reagiert. Die durch C reduzierenden Nitrate, Phosphate, Sulphate usw. sind daher ungeeignet. Bei Verwendung von Chloriden wirkt das an der Kohle ausscheidende Chlor als Cl_2 -Gas-Elektrode und vermindert die elektromotorische Kraft. In Boraten und Silikaten werden die an der Metallelektrode entstehenden Oxyde stark gelöst; sie sind daher — zumal in der Nähe der Metallelektrode — zu vermeiden. Praktisch scheinen die Alkalikarbonate am besten zu entsprechen. Bei Temperaturen um 800 bis 900° entsteht jedoch auch bei diesen CO_2 , das mit der C-Elektrode in Reaktion tritt, wobei CO entsteht; andererseits können Na

und K bei den in Betracht kommenden hohen Temperaturen ebenfalls reduziert werden. Hierdurch nimmt die Nutzleistung unter größerem Kohlenverbrauch ab.

- 5 Bei den bisher verwendeten gut leitenden Elektrolyten besteht der größte Übelstand außer den genannten Schwierigkeiten hauptsächlich darin, daß dieselben, da sie bei den erforderlichen Temperaturen dünnfließend
10 sind, sich in die Poren des als Luftpolektrode dienenden porösen Metalloxyds einsaugen, an der Elektrode hinaufkriechen und, indem sie deren Oberfläche bedecken, die Regeneration, d. h. die Rückoxydation des durch den Strom
15 reduzierten Metalles durch die Luft verhindern, wodurch die elektromotorische Kraft um mehrere Zehntel bis ein ganzes Volt vermindert wird.
- Nach meinen Versuchen lassen sich alle
20 diese Nachteile und Übelstände vermeiden oder wenigstens wesentlich verringern, wenn man gemäß vorliegender Erfindung dem dünnfließenden Elektrolyt, z. B. geschmolzenem Na_2CO_3 , gegen den Elektrolyt und die
25 Elektroden chemisch indifferente Stoffe, wie schwer reduzierbare Metalloxyde, z. B. MgO , Al_2O_3 usw., schwer dissoziierende Karbonate (BaCO_3 usw.) oder deren Gemische vorteilhaft in gekörnter oder pulverisierter Form
30 zusetzt, so daß der Elektrolyt eine plastische, weiche, butterartige Konsistenz erhält. Die Wirkung dieser Zusätze ist mehrfach. Dadurch, daß die Alkalikarbonatschmelze, auf das gleiche Volumen berechnet, in ihrem Gehalt an Alkalikarbonat durch die Zusätze ver-
35 dünnt wird, nimmt die CO_2 -Entwicklung und damit die Intensität der schädlichen Nebenreaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ ab, und zwar nicht nur infolge der Abnahme des Dissoziationsdruckes des CO_2 , sondern auch dank
40 dem weiteren wichtigen Umstand, daß in dem gemäß der Erfindung plastisch, in seiner Konsistenz butterartig gemachten Elektrolyt keine Zirkulation stattfindet, während bei den
45 bisher gebräuchlichen dünnflüssigen Elektrolyten durch die unvermeidliche Zirkulation, wobei die Reaktionsprodukte fortwährend entfernt und neue Stoffmengen zugeführt werden, die Geschwindigkeit sowohl der oben
50 beschriebenen Reaktion wie der Reduktion von K und Na erheblich gesteigert wird. Der neue Elektrolyt hat noch den weiteren bedeutenden Vorteil, daß er die Gefäßwandung, den Schutzbelag der Elektroden wie auch die
55 Metall-(Oxyd-)Elektrode selbst weit weniger angreift als reines geschmolzenes Alkalikarbonat, dessen Ätz- und Lösungskraft sozusagen unwiderstehlich ist. Außerdem fällt der Nachteil, daß die sich von der arrodierten
60 Elektrode losstrennenden Oxydstücke dadurch, daß sie in dem bisherigen dünnflüssigen Elek-

trolyt hinasinken und mit der Kohle in unmittelbare Berührung gekommen, reduziert werden, wobei die Kohle mit einer die Wirkung hemmenden Metallschicht überzogen
65 wird. In dem viskosen Elektrolyt bleiben die etwa losgetrennten Elektrodenteile suspendiert und können mit der Kohle nicht in Berührung treten. Der Hauptvorteil des neuen Elektrolyts besteht aber darin, daß er dank
70 seiner butterartigen Konsistenz an der Elektrode nicht hinaufkriecht, in die Poren derselben nicht eingesaugt wird und somit für die Regeneration nicht hinderlich ist. Die Leitfähigkeit des Elektrolyts bleibt anstands-
75 los gut. Es bedarf ferner keines O-Übertragers wie das Manganat-Manganit-Gemenge nach H a b e r in dem geschmolzenen NaOH des Jacqueselementes.

Bei Verwendung des neuen Elektrolyts
80 geben nicht nur Ag und Pt, sondern auch Ni, Fe usw. Luftpolektroden mit sehr beständigem und hohem Potential (ungefähr -0.3 Volt gegenüber der normalen Kalomelektrode)
85 ab. Stäbe, Platten u. dgl. aus den genannten Metallen (insbesondere aus Cu), mit dem unteren Ende in den Elektrolyt getaucht und oben durch Luft umgeben, werden nach einigen Minuten derart oxydiert, daß sie das gewünschte Potential zeigen. Die Polarisierung
90 wird natürlich geringer, wenn die Oxydschicht dicker und porös ist, wenn sie z. B. durch wiederholte Oxydation und Reduktion oder durch Aufpressen des Oxyds usw. hergestellt wird. Aber auch ohnedies gibt die
95 entstehende dünne Oxydschicht, die durch den Strom reduziert und durch die Luft fortwährend und sofort wieder oxydiert wird, eine so gute Luftpolektrode ab, daß diese gegenüber Kohle bei ungefähr 900° eine tage-, ja sogar
100 wochenlang konstante elektromotorische Kraft von 1,2 bis 1,3 Volt liefert.

Die elektromotorische Kraft ist von der Qualität, Art oder Struktur der Kohle ziemlich unabhängig; präparierte Retortenlampen-
105 kohlen und die verschiedensten Schwarz- und Braunkohlen geben nahezu dieselbe Spannung, die von loser Struktur eine etwas höhere, die kompakten eine etwas niedrigere. Einer besonderen Vorbereitung bedarf es nicht, nicht
110 einmal bei Verwendung gasreicher Kohlen.

Während des Anwärmens entweichen zuerst die flüchtigen Bestandteile der Kohle. Die Destillation kann sowohl vor wie nach der Zusammenstellung des Elementes bewirkt
115 werden. Die Luftpolektrode wirkt, solange die Reduktionsgase an sie streifen, schlecht oder überhaupt nicht, sie erholt sich aber kurz nach beendeter Destillation. Es ist nicht erforderlich, daß die Kohle verkohlbar sei; bei der
120 angewendeten Temperatur ist die Leitfähigkeit auch ohnedies genügend hoch.

Die Verwendbarkeit des Elementes ist natürlich nicht an eine bestimmte Form der Ausführung gebunden. Bei der in der Zeichnung beispielsweise dargestellten Ausführungsform wird die auf Haselnußgröße zerkleinerte Kohle *b* auf dem Eisenteller *a* von etwa 1 m² Flächenraum in einer Schichthöhe von 1 bis 2 cm ausgebreitet, hierauf der zweckmäßig vorher zusammengepreßte Elektrolyt *c* (z. B. 100 Gewichtsteile CaO, 100 Gewichtsteile MgO, 80 Gewichtsteile Na₂CO₃, 600 Gewichtsteile K₂CO₃) geschichtet und auf letzteren die Kupferelektrode *d* gesetzt. Diese besteht aus einer Kupferplatte von ebenfalls 1 m² Fläche, von deren Unterseite kammartig in Abständen von etwa 1 cm zueinander parallel angeordnete, etwa 2 cm breite Kupferplatten *e* hinabreichen und mit ihrem unteren Rande so tief in den Elektrolyt tauchen, daß sie in denselben auch nach seinem Zusammenschmelzen und nach Verbrennung der Kohle hineinreichen. Innerhalb der etwa 1 cm starken Randung des Eisentellers *a* ist eine etwa 5 cm hohe Umhüllung aus Leisten *f* aus feuerfestem Material (Schamott) eingesetzt, durch welche zugleich die beiden Elektroden in entsprechender Entfernung gehalten und elektrisch isoliert werden.

Bei Übereinandersetzung solcher Elemente sind dieselben ohne weiteres in Reihe geschaltet und geben z. B. 20 Elemente bei 30 · 0,8 = 16 Volt Klemmenspannung und ungefähr 200 Amp. Stromstärke eine Leistung von ungefähr 2 KW.

In praktischer Ausführung können die derart aus 20 Elementen zusammengestellten Gruppen von 1 m³ Rauminhalt z. B. in einem schachtartigen Ofen untergebracht werden, derart, daß an der einen Seite frische Elemente eingeschoben und dieselben nach 10 bis 14 Tagen an der anderen Seite entfernt werden usw. Die Luftzufuhr und die Ableitung der Verbrennungsgase kann auf beliebige Art, z. B. mit Hilfe eines geeigneten Rohrsystems, erfolgen.

Es sei noch bemerkt, daß der für die elektromotorische Kraft des neuen Elementes im Versuchswege gefundene Wert von 1,2 bis 1,4 Volt mit dem auf Grund des Wärmetheorems von Nernst für die Oxydation der Kohle zu CO zu rechnende Wert von 1,2 Volt (bei etwa 930°) gut übereinstimmt. Es scheint, daß die elektromotorische Kraft des Kohle-Luft-Elementes durch den Vorgang C-CO und nicht durch den Vorgang CO-CO₂ bestimmt wird; dem letzteren Falle würde auf Grund der Theorie von Nernst eine elektromotorische Kraft von bloß 1 Volt ent-

sprechen. Diese Annahme wird auch dadurch bestätigt, daß nach meinen Versuchen die elektromotorische Kraft des Elementes bei Erhöhung der Temperatur zunimmt, so wie die freie Enegie der Reaktion C-CO, während bei der Reaktion CO-CO₂ die freie Energie bei Herabsetzung der Temperatur abnimmt.

Nach meinen Versuchen werden 14 bis 18 Prozent der Energie der verbrauchten Kohle in elektrische Energie umgewandelt. Das übrige, etwa 80 Prozent, genügt, sowohl die ganze Einrichtung auf 900° zu erhitzen, wie auch bei entsprechender Wärmeisolierung zur Deckung der Leit- und Strahlungsverluste.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Bei hohen Temperaturen (um 700° bis 1000°) wirkendes Brennstoffelement nach dem Schema: Kohle-Elektrolyt-Metalloxyd-Metall-Luft, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt bei den wirkenden Temperaturen eine stark viskose, weiche, butterartige Konsistenz besitzt.

2. Galvanisches Element nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt aus einem Gemenge der hierfür bisher verwendeten Stoffe (Alkalikarbonate) mit Stoffen, welche zur Erhöhung der Viskosität geeignet sind und auf die übrigen Bestandteile des Elementes chemisch nicht einwirken (Oxyden, schwer dissoziierenden Karbonaten) besteht.

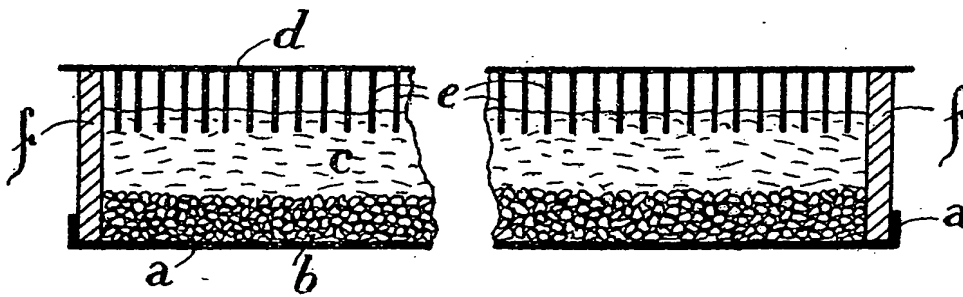
3. Galvanisches Element nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kohlen beliebiger Sorte und Struktur.

4. Ausführungsform des galvanischen Elementes nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die negative Elektrode durch eine Eisenpfanne gebildet wird, auf welcher die zweckmäßig zerkleinerte Kohle ausgebreitet und darüber der Elektrolyt geschichtet ist, und daß die feuerfeste, z. B. aus Schamottdielen bestehende Seitenwandung des Elementes zugleich zur Isolierung der in den Elektrolyt eingetauchten Kupferelektrode von der negativen Elektrode dient.

5. Eine Batterie aus Elementen nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elemente in einem gemeinsamen schachtartigen Ofen untergebracht sind, der mit einem beliebigen Rohrsystem o. dgl. Einrichtung für die Luftzufuhr und Ableitung der Verbrennungsgase ausgerüstet ist.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen.

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI.



PHOTOGR. DRUCK DER REICHSDRUCKEREI